

Санкт-Петербургский государственный университет
Физический факультет
Кафедра оптики



Развитие метода плазменной электронной спектроскопии
(ПЛЭС) на основе нелокальной плазмы короткого тлеющего
разряда для газовой хроматографии

Бакалаврская диссертация студента
дневного отделения
Трофимова Игоря Владимировича

Научный руководитель:
к.ф.-м.н., доцент **Кудрявцев А.А.**

Рецензент:
к.ф.-м.н., старший научный сотрудник лаборатории физики плазмы
Физико-технического института имени А. Ф.Иоффе
Хромов Н.А.

Санкт-Петербург
2017

Оглавление

Введение и постановка задачи.....	3
Глава 1. Обзор литературы.....	5
1.1. Методы оптической спектроскопии.....	5
1.2. Метод масс-спектроскопии.....	6
1.3. Метод спектроскопии подвижности ионов.....	7
1.4. Методы электронной спектроскопии.....	7
1.5. Тлеющий разряд, его структура и основные характеристики.....	10
1.6. Зондовые методы диагностики плазмы.....	13
1.7. Метод плазменной электронной спектроскопии для анализа состава газовых смесей.....	16
Глава 2. Развитие метода плазменной электронной спектроскопии (ПЛЭС) на основе нелокальной плазмы короткого тлеющего разряда для газовой хроматографии.....	21
2.1. Метод газовой хроматографии.....	21
2.2. Описание экспериментальной установки.....	26
2.3. Источники питания	28
Глава 3. Результаты экспериментов и их анализ.....	31
3.1. Результаты экспериментальных исследований в газоразрядной ячейке атмосферного давления методом ПЛЭС.....	31
3.2 Описание хроматографической системы и получение хроматограмм.....	34
Заключение.....	36
Список литературы.....	37

Введение

В настоящее время различные методы для химического и компонентного анализа стали неотъемлемой частью различных отраслей народного хозяйства, нефтяной, газовой, пищевой промышленности, производства чистых материалов и материалов с заданными свойствами для медицины, электроники, машиностроения, а также в экологическом мониторинге окружающей среды, криминалистической экспертизе, военном деле и т.п. В современном мире острой проблемой является борьба с терроризмом. В связи с этим во многих странах интенсивно ведутся работы по созданию новейших методов и устройств обнаружения взрывчатых веществ. Из них наиболее перспективными считаются устройства, основанные на обнаружении следов или паров опасных веществ (детекторы паров, газоанализаторы).

При этом к разрабатываемым схемам предъявляются требования к высокой чувствительности, миниатюрности, дешевизне и простоте в использовании.

Наибольшего прогресса для удовлетворения потребностей рынка можно достичь при разработке новых фундаментальных методов, а также в усовершенствовании и оптимизации имеющихся технологий и приборов.

Одним из перспективных вариантов развития современного инновационного приборостроения является объединение нескольких методов на одной общей схеме. Объединение газохроматографического разделения соединений с методом плазменной электронной спектроскопии (ПЛЭС) в нелокальной плазме с низкой температурой основной группы электронов является одним из таких вариантов. Поскольку в обоих случаях используется буферный инертный газ (гелий или аргон), то такая комбинация позволяет существенно упростить и миниатюризировать конструкцию прибора в один аналитический цикл. При этом будет решена принципиально важная для хроматографических задач проблема создания чувствительного детектора, позволяющего регистрировать не интегральный ток, как в традиционных плазменно-ионизационных детекторах, а селективировать по энергиям группы образующихся характеристических электронов, тем самым повышая информативность и чувствительность полезного сигнала.

В связи с вышесказанным была сформулирована следующая цель: «Разработка универсальной компактной системы газоанализа, которая будет включать в себя предварительное разделение исследуемой смеси в микрофлюидной системе и ее последующее качественное и количественное детектирование в микроплазменном детекторе ПЛЭС»

В ходе достижения вышеописанной цели решались следующие задачи:

- 1) Сбор микроплазменного детектора ПЛЭС, на основе короткого тлеющего разряда, работающего в режиме продува буферного гелия с анализируемой примесью при высоком (атмосферном) давлении.
- 2) Проведение серии экспериментов по анализу газовой смеси в предложенном в п1 микроплазменном детекторе и сравнение результатов с результатами, проведенными на стандартном хроматографе (хроматограф марки ПИА с датчиком-катарометром)

Глава 1 Обзор литературы

В главе приведен литературный обзор о традиционных методах спектроскопии вещества. В частности, описаны методы оптической спектроскопии, масс-спектроскопии, спектроскопии подвижности ионов, электронной спектроскопии. Особое внимание уделено методу плазменной электронной спектроскопии (ПЛЭС), описанию тлеющего разряда, как рабочей среды в современных микроанализаторах ПЛЭС. Представлен метод зондовой диагностики плазмы. Рассмотрен метод газовой хроматографии.

1.1 Методы оптической спектроскопии

Одним из классических на сегодня методов анализа является оптическая спектроскопия, история которой насчитывает уже более 150 лет, когда Г. Кирхгоф и Р. Бунзен после серии экспериментов пришли к выводу, что каждый химический элемент имеет свой неповторимый линейчатый спектр, а также о том, что по спектру небесных светил можно сделать выводы о составе их вещества. Последующее развитие этого направления привело к появлению оптических абсорбционных и эмиссионных, а также флуоресцентных и лазерно-флуоресцентных спектральных методов с использованием разнообразных плазменных источников для возбуждения эмиссионных спектров анализируемых атомов и молекул - дуга, искра, тлеющий разряд и др., рассмотренных, например, в работах [1-3]. В последнее время наибольшее распространение получили новые источники для эмиссионного спектрального анализа связанной плазме (ICP), а также в лазерной искре, рассмотренные, например в [4,5].

Оптическая спектроскопия характеризуется относительной простотой выполнения, высокой чувствительностью, отсутствием сложной подготовки проб к анализу, незначительным количеством вещества (10—30 мг), необходимого для анализа на большое число элементов или молекул. Однако для ее реализации требуется спектральный прибор, неизбежно имеющий значительные размеры для достижения необходимого спектрального разрешения, т.к. различные характеристические линии спектра должны быть в достаточной мере разрешены в пространстве (принцип пространственной дисперсии); или перестраиваемый лазер. В связи с этим в значительной части важных приложений, требующих использования портативной аппаратуры, оптическая спектроскопия не может быть использована.

1.2 Метод масс-спектропии

Другим эффективным способом газового анализа являются масс-спектрометрические методы (MS), основанные на ионизации атомов или молекул с помощью электронного удара, прямого и ступенчатого однофотонного и многофотонного возбуждения, перезарядки при столкновениях с ионами известного сорта и др. с последующим отдельным детектированием образовавшихся ионов по величине M/q (M - масса иона, q - его заряд) после прохождения через анализатор (квадрупольный, секторный магнитный, время-пролетный и др.), см. например, [6]. Однако и в этом случае аналитическое оборудование не может быть сделано портативным, т.к. для правильной работы указанных анализаторов требуется высокий вакуум и соответствующие средства откачки. Дело в том, что селективируемые ионы проходят в масс-спектрометре по определенной траектории, и любые столкновения этих ионов с атомами или молекулами остаточного газа, как минимум, приводят к угловому рассеянию, изменению траектории и попаданию в непредсказуемую область детектора. При этом возникают либо ложные срабатывания, либо потери сигнала. Эта проблема связана с тем, что известные методы масс-анализа построены, фактически, на измерении импульса анализируемых ионов, при этом играет роль не только абсолютная величина этого вектора, но и его угловые координаты на всей траектории от источника до детектора.

Другой технической проблемой масс-спектрометрических методов, связанной с ультимативным требованием высокого вакуума, является необходимость сложной системы ввода газовой пробы, находящейся при атмосферном давлении, в анализатор. Такая система должна включать в себя систему прецизионных диафрагм и средств дифференциальной откачки, что также препятствует созданию портативного прибора.

Еще одним важным обстоятельством является широкое использование методов газовой хроматографии (GC) [7] в анализе химического состава газов, которые позволяют добавить дополнительную аналитическую координату - время удержания анализируемых молекул в адсорбционной колонне. Сочетание хроматографа и масс-спектрометра в качестве выходного детектора (GC MS) считается «золотым стандартом» современного химического анализа в газовой фазе. В этом случае также существует насущная проблема создания нового детектора, позволяющего обнаруживать появление анализируемых молекул элюата на фоне буферного газа-носителя при атмосферном давлении, что позволит уменьшить габариты и стоимость измерительной аппаратуры.

Различные варианты плазменных детекторов, работающих при таких давлениях и регистрирующих изменения разрядного тока в зависимости от концентрации поступающих примесей к буферному газу, были предложены в патентах [8-11]. Эти детекторы отличаются простотой конструкции, хорошими весо-габаритными характеристиками и экономичностью, однако недостатком этих известных способов является то, что они только обнаруживают появление примеси в основном газе, но не позволяют самостоятельно идентифицировать химический состав молекул или атомов примесей, а также определить их концентрацию.

1.3 Метод спектроскопии подвижности ионов

Еще одним инструментом определения химического и элементного состава газа является метод измерения подвижности ионов (Ion Mobility Spectroscopy - IMS), т.е. идентификация исследуемого газа по коэффициенту подвижности ионов этого газа, измеряемому по времени дрейфа в электрическом поле дрейфовой трубки. Ионизация исследуемого газа обеспечивается различными видами источников - например, радиоактивными изотопами, испускающими быстрые электроны, а также коронным, радиочастотным или барьерным разрядом при атмосферном давлении. Особенности конструкции таких детекторов и режимов работы описаны, например, в патентах [12-19.] Достоинством детекторов IMS является возможность работы при атмосферном давлении без использования средств вакуумной откачки. Недостатками метода IMS являются достаточно большие размеры детектора, т.к. ионы разного сорта селективируются по времени прохождения дрейфовой трубы, длина которой напрямую определяет разрешающую способность метода, и потому не может быть значительно уменьшена. Кроме того, ионы исследуемого вещества в процессе дрейфа, как правило, вступают в различные плазмохимические реакции и претерпевают зачастую сложные и плохо контролируемые ион-молекулярные превращения, которые меняют их состав и мешают правильной идентификации.

1.4. Методы электронной спектроскопии.

Представленные в работе [20] методы электронной спектроскопии, основоположниками которых следует считать К.Зигбана (метод ЭСХА - Электронная Спектроскопия для Химического Анализа или Electron Spectroscopy for Chemical Analysis - ESCA) [21], являются одними из

фундаментальных физических средств для исследований строения вещества. В настоящее время под электронной спектроскопией понимается совокупность методов анализа свойств вещества по энергетическим спектрам и другим характеристикам электронов, эмитируемых веществом под влиянием каких либо внешних воздействий (столкновений с электронами, фотонами, ионами и др., см. например, [22-26]). Как известно, в электронной спектроскопии идентификация атомов и молекул осуществляется путем анализа энергии электронов E_e , образующихся при ионизации атомов или молекул A при столкновениях с частицами B^* определенной энергии (фотонами, быстрыми электронами, возбужденными атомами и т.д.)



По измеренной энергии E_e (спектру электронов) и известной энергии E_p частиц B^* находится потенциал ионизации искоемых атомов или молекул A ,

$$E_i = E_p - E_e. \quad (1.2)$$

и, таким образом, производится идентификация A .

Методы электронной спектроскопии позволяют изучать элементный состав образца, структуру, электронное строение и другие характеристики атомов и молекул веществ в твёрдой, жидкой и газовой фазе, а также получать другую информацию на микроскопическом уровне. В зависимости от природы анализатора (зонда) различают: фотоэлектронную спектроскопию, в которой для выбивания из вещества электронов используют: излучение от красного до рентгеновского диапазона; ионно-электронную спектроскопию, в которой изучаемый объект бомбардируют ионами различной энергии; вторично-электронную спектроскопию (ВЭС), основанную на изучении рассеяния в веществе потоков ускоренных электронов, и т. д. [27-29]. Определение элементного состава методом ионизационной спектроскопии основано на измерении энергий связи электронов остова. Из методов ионно-электронной спектроскопии наиболее известна ионная оже-спектроскопия, используемая преимущественно для элементного анализа приповерхностных слоев твёрдого тела. В настоящее время имеются различные разновидности методов электронной спектроскопии, такие как Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA), а также Penning Ionization Electron Spectroscopy (PIES), Metastable Impact Electron Spectroscopy (MIES), Plasma Electron Spectroscopy

(PLES) и т.д. Отметим, что метод PLES был ранее развит в работе [29]. Этот метод позволяет по измерениям зондом Ленгмюра электронных спектров E_e быстрых электронов реакций пеннинговской ионизации атомов и молекул A примеси метастабильными атомами гелия He^* ($He^* + A \rightarrow A^+ + He + e \{E_e\}$) определять в послесвечении плазмы низкого давления константы соответствующих процессов. Соответственно при известных константах процессов пеннинговской ионизации и концентрациях метастабильных атомов можно определять концентрацию примеси.

Экспериментальное воплощение классических методов электронной спектроскопии сводится к измерению энергетических спектров электронов, эмитируемых изучаемым объектом. Спектры возбуждаются и регистрируются с помощью специально разрабатываемых электронных спектрометров. Все типы электронных спектрометров содержат сверхвысоковакуумную камеру, снабжённую системой откачки, в которую помещают исследуемый образец, источник возбуждающего излучения, энергоанализатор, а также регистрирующую аппаратуру. Для изменения угла регистрации электронов в спектрометрах с угловым разрешением и для варьирования угла падения первичных частиц, образец, зонд (например, электронную пушку) и энергоанализатор (или часть этих узлов) монтируют на специальных манипуляторах, обеспечивающих их подвижность в камере. В зависимости от особенностей изучаемого объекта и поставленной задачи спектрометр может иметь шлюзовые устройства для ввода образцов в камеру, дополнительную камеру для их обработки, системы нанесения адсорбатов на поверхность и др.

"Сердцем" любого электронного спектрометра является энергоанализатор, разделяющий электроны по энергиям. В электронной спектроскопии для уменьшения потерь энергии электронов высокого разрешения их дополнительно монокинетизируют - первичные пучки пропускаются через энергоанализаторы.

Наибольшее распространение в электронной спектроскопии получили энергоанализаторы электростатического типа с тормозящим или отклоняющим полем. Квазисферические сеточные анализаторы с тормозящим полем позволяют, кроме анализа электронов по энергиям, визуализировать угловые распределения эмитируемых электронов на коллекторе. Специфика регистрирующей аппаратуры обусловлена тем, что структура энергетических спектров наблюдается на непрерывном фоне, часто превосходящем её по величине, и задача состоит в выделении этой структуры и её измерении. В разработанной аппаратуре используется как аналоговая, так и цифровая техника. В случае цифровой техники часто применяют способ, основанный на

использовании многоканального анализатора, работающего в режиме многоканального счётчика.

Для того, чтобы анализатор смог зарегистрировать неискаженный электронный спектр, классические методы ЭС требуют, чтобы размер анализируемой области

$$L < \lambda \quad (1.3)$$

– длины свободного пробега электрона, т.е. бесстолкновительный режим, или требование высокого вакуума.

Это требование, связанное с необходимостью использования протяженных энергоанализаторов и детекторов, обеспечивающих пространственно-временное разделение анализируемых групп электронов, существенно затрудняет их практическое использование. По этой причине электронная спектроскопия, несмотря на широкие потенциальные возможности метода, до сих пор, как правило, не выходит за пределы исследовательских лабораторий. Его широкому внедрению в практику, препятствует ряд существенных недостатков и ограничений, среди которых немаловажное место занимает необходимость проведения измерений в условиях высокого вакуума и, следовательно, большие габариты и стоимость, сложны также средства подготовки и ввода проб в вакуум.

Таким образом, из анализа наиболее популярных методов спектроскопии вещества вытекает главная суть вопроса: необходимо дальнейшее совершенствование методов электронной спектроскопии на основе новых фундаментальных разработок. В частности, одной из новых разработок является развитие метода плазменной электронной спектроскопии на основе нелокальной плазмы. Для того, чтоб приступить к рассмотрению развития этого метода. Остановимся на некоторых фундаментальных вопросах физики газоразрядной плазмы – физики тлеющего разряда и метода зондовой диагностики плазмы.

1.5. Тлеющий разряд, его структура и основные характеристики

Основоположником теории тлеющего разряда является Майкл Фарадей, впервые наблюдавший свечение воздуха при низком давлении под действием напряжения, создаваемого электростатической машиной. Именно он дал описание визуальной структуры разряда, основных областей. Введенную им терминологию для тлеющего разряда используют до сих пор.

Основными областями тлеющего разряда: катодный слой, отрицательное свечение, фарадеево тёмное пространство, положительный столб. Разделение разряда на различные области схематически изображено на рис. 1.1.

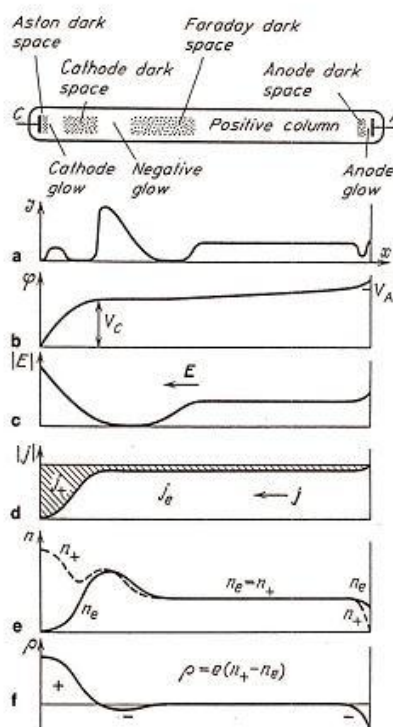


Рис. 1.1. Качественная картина распределения основных параметров плазмы тлеющего разряда

Вплотную к катоду прилегает катодный слой (катодное тёмное пространство), эта область характеризуется резким падением потенциала (катодное падение). Здесь электроны преимущественно ионизуют атомы и происходит основное их размножение. Концентрация положительных ионов высока из-за возрастающей ионизации и дрейфа в сильном, спадающем электрическом поле. Рождающиеся ионы движутся гораздо медленнее электронов, накапливая большой положительный объемный заряд.

К катодному слою прилегает светящаяся область отрицательного свечения, на её границе со слоем расположен максимум концентрации электронов, энергии этих электронов не слишком велики и находятся в области максимумов функций возбуждения. Из-за стабилизации величины потенциала, поле в этой области мало и даже направлено в противоположную сторону (первая точка обращения поля). Однако, сюда попадают и энергичные электроны, родившиеся в глубине катодного слоя, либо у катода, но прошли зону катодного падения, без большого числа неупругих столкновений. Именно они ионизуют атомы,

благодаря этому за катодным слоем получается повышенная плотность электронов, больше чем в положительном столбе.

Часть электронов, образовавшихся в отрицательном свечении, под действием диффузии и электрического поля дрейфуют в сторону анода. Энергия этих электронов не достаточна для возбуждения нейтральных атомов, поэтому сразу за отрицательным свечением образуется тёмный промежуток, который называется фарадеево тёмное пространство. Накапливающийся в нём отрицательный заряд электронов приводит к обращению знака электрического поля (вторая точка обращения поля).

За фарадеевым темным пространством расположен положительный столб. В отличие от всех прикатодных областей, размер которых фиксирован при заданных условиях разряда, протяжённость положительного столба может быть произвольной, и теоретически бесконечно большой. Концентрации электронов и ионов в положительном столбе практически совпадают, иначе при значительном различии в концентрации зарядов возникали бы разности потенциалов, приводящие заряженные частицы в движение. Поле экранируется таким образом, чтобы концентрации электронов и положительных ионов были равны друг другу, так вводят величину Дебаевский радиус экранирования. В длинных разрядных промежутках положительный столб замыкает электрическую цепь между прикатодной и прианодной областями, в коротких разрядах положительный столб может вовсе отсутствовать.

После положительного столба (если он есть), расположена узкая область разряда, прилегающая к аноду, которая называется анодный слой.

На параметры продольной структуры разряда влияют такие факторы как давление, расстояние между электродами, состояние поверхности катода. Увеличение давления газа приводит к уменьшению размера прикатодных областей (отрицательного свечения и фарадеева пространства) и увеличению протяжённости положительного столба. Уменьшение давления приводит к обратному эффекту, т.е. увеличению прикатодных областей, вплоть до исчезновения положительного столба и фарадеева тёмного пространства. Уменьшение и увеличение длины разряда происходит за счёт изменения протяжённости положительного столба. Изменение тока протекающего через разряд не влияет на соотношения между областями продольной структуры, однако приводит к увеличению яркости свечения. Тип газа влияет на цвет разряда и на размер катодного слоя, чем меньше потенциал ионизации, тем меньше слой. К уменьшению катодного слоя приводит также использование катода с меньшей работой выхода электронов.

На рис. 1.2 приведена вольтамперная характеристика газового разряда в широком диапазоне токов. Тлеющему разряду соответствуют отрезки DE и EF. То есть существует два различных режима его протекания, так называемые, нормальный и аномальный.

Нормальным разрядом называют разряд, который при изменении разрядного тока не меняет плотность тока на катоде(участок DE). Меняется лишь площадь на катоде, в которую втекает ток. Меняя нагрузочное сопротивление или внешнее ЭДС можно видеть, как токовое пятно на поверхности катода расширяется или сокращается.

Когда на катоде не остается свободного места, для увеличения тока, необходимо повышать напряжение, чтобы вырывать с единицы площади катода больше электронов. Теперь должна расти плотность катодного тока. Такой разряд называется аномальным. Ему соответствует участок EF.

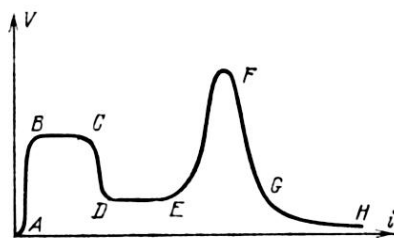


Рис. 1.2. ВАХ газового разряда

Таким образом, в данном параграфе рассмотрены основные характеристики и структура тлеющих разрядов постоянного тока.

1.6. Зондовые методы диагностики плазмы

В первые десятилетия после открытия тлеющего разряда исследователям были доступны только результаты непосредственных оптических измерений и электротехнические характеристики разряда, как целого. Поэтому до сих пор традиционно тлеющий разряд постоянного тока разделяют по его свечению на катодное темное пространство, отрицательное свечение, фарадеево темное пространство и положительный столб. Однако теоретическое объяснение в настоящий момент дается с помощью электродинамических, кинетических и транспортных процессов и не связано напрямую с внешними параметрами, такими как: геометрия разрядной камеры и электродов(однако их расположение и форма могут давать интересные эффекты), состав и давление газа, ток. Дать объяснение физических механизмов получения тлеющего разряда без информации о параметрах плазмы оказалось невозможным. Экспериментальное

же исследование внутренних характеристик сталкивалось со следующей принципиальной трудностью: возмущение плазмы, которое создает всякий измерительный прибор, помещенный в нее, не может быть сделано сколь угодно малым. Решение этой проблемы было предложено Ленгмюром. Его идея состояла в следующем: если невозможно точно узнать, что происходит в возмущенной области, то надо включить эту область в показания прибора. Если размер зонда и возмущенной им области плазмы малы так, что плазму вдали от него можно считать невозмущенной, то, приходя на зонд, электроны приносят с собой информацию о невозмущенной плазме и необходимо только найти алгоритм пересчета, позволяющий, зная зондовый сигнал, восстановить эту информацию.

Ленгмюровские зонды стали удобным инструментом для получения детальной информации о профилях концентрации, средней энергии электронов и о распределении полей в плазме. Как результат, были получены основные сведения об электронной кинетике.

По существу, основная идея зондовой диагностики функции распределения электронов ФРЭ, состоит в том, что ФРЭ, согласно теореме Лиувилля, является функцией от интегралов движения. Таким образом, если размер зонда и возмущенной им области мал по сравнению с λ (длиной свободного пробега), то ФРЭ электронов, приходящих на зонд, выраженная как функция от интегралов движения, совпадает с ФРЭ в невозмущенной плазме. В простейшем случае, когда невозмущенная ФРЭ изотропна, способ ее восстановления дается формулой Дрювестейна, который установил, что вторая производная от электронного зондового тока I_p по его потенциалу V_p пропорциональна изотропной компоненте ФРЭ $f_0(\vec{r}, v, t)$:

$$f_0 \sim \frac{d^2 I_p}{dV_p^2} \quad (1.4)$$

При этом ФРЭ в призондовой области зависит только от полной энергии электрона (кинетической плюс потенциальной в поле зонда) и зависит от координаты как от параметра.

В работе [30] проводится подробный разбор условий для применимости формулы (1.4). Традиционно считается, что её применимость ограничена низкими давлениями. Для давлений порядка атмосферного ФРЭ $f_0(\vec{r}, v, t)$ может быть пропорциональна первой производной зондового тока по потенциалу зонда :

$$f_0 \sim \frac{dI_p}{dV_p} \quad (1.5)$$

Существенное ограничение применимости ленгмюровского зонда со стороны высоких давлений состоит в том, что его размер должен быть мал по сравнению с λ . Однако в разрядных плазмах ФРЭ обычно близка к изотропной, так что длина ее релаксации есть не λ , а $\lambda_\varepsilon = \delta^{-1/2} \lambda \approx 100\lambda$, где $\delta = 2m/M$, и электроны приносят на зонд информацию о невозмущенной ФРЭ именно с этого расстояния. Исходя из вышесказанного, верхнюю границу применимости относительно размеров зонда можно расширить

$$\delta^{-1/2}(a+d) \ll \delta^{-1/2} \lambda = \lambda_\varepsilon. \quad (1.6)$$

Другими словами, информацию о ФРЭ в невозмущенной плазме можно получить и с помощью зондов гораздо большего размера, который ограничен длиной релаксации энергии λ_ε .

В том же случае, когда весь разрядный объем меньше, чем λ_ε , а ФРЭ изотропна, единственным интегралом движения является полная энергия ε (кинетическая плюс потенциальная в полном поле), так что во всем объеме разряда ФРЭ зависит только от ε .

В связи с этим, для измерения нелокальной ФРЭ, было предложено использовать не дополнительный малый электрод-зонд, а в качестве анализатора использовать часть проводящих стенок. Поскольку в нелокальной плазменной среде пеннинговские электроны диффундируют на стенки с сохранением своей полной энергии, то в эквипотенциальном пространстве, когда перепад потенциала от места их рождения до стенки мал, их полная энергия будет практически совпадать с кинетической. При этом существенно упрощается как конструкция детектора, поскольку вместо дополнительного электрода-зонда используется часть проводящих стенок, так и увеличивается чувствительность метода (за счет увеличения площади собираемой поверхности).

Подводя итог, стоит отметить, что зондовый метод до сих пор остается одним из основных в физике плазмы, поскольку позволяет находить локальные характеристики плазмы, т.е. пространственное распределение параметров. В этом и состоит его особая ценность.

1.7. Метод плазменной электронной спектроскопии (ПЛЭС) для анализа состава газовых смесей.

Предложенный в работах [31-35] метод PLES для определения состава газовых смесей получил развитие и был запатентованы ионизационные детекторы, которые позволили преодолеть вышеуказанные проблемы традиционной ЭС за счет того, что анализ характеристических энергий электронов, образующихся при ионизации анализируемых атомов или молекул газовой фазы, осуществляется прямо в простой газонаполненной ионизационной ячейке. При этом в качестве рабочей среды используется плазма короткого тлеющего разряда.

Как известно короткий тлеющий разряд состоит из прикатодных областей, при этом положительный столб отсутствует. Наиболее протяженной областью является область отрицательного свечения. Как известно ионизация в этой области поддерживается за счет быстрых катодных электронов. Напряженность электрического поля здесь близка к нулю или даже имеет обратный знак, температура основной группы электронов (bulk или медленных) является низкой и составляет величину, равную нескольким eV. Кроме того, еще одной особенностью плазмы отрицательного свечения является то, что она нелокальна, что позволяет успешно ее применять в методе плазменной электронной спектроскопии. В этом случае при одном упругом столкновении с частицами газа электрон теряет только малую часть (около $2m/M < 10^{-4}$) от своей начальной энергии (m – масса электрона, M – масса частиц газа). Поэтому если на своем пути к анализатору электрон испытает, скажем, даже 100 упругих столкновений, искажение значения его энергии будет составлять сравнительно малую величину. Этот режим, известный в кинетической теории формирования функции распределения электронов по энергиям как нелокальный режим, дает ограничение на размер L исследуемого объема, где проводится анализ, примерно в несколько десятков длин свободного пробега электронов.

Длина свободного пробега электрона относительно упругих столкновений равна:

$$\lambda = 1 / (N_0 \cdot \sigma), \quad (1.7)$$

где N_0 – концентрация атомов буферного газа, σ – сечение упругих столкновений электрона с атомами буферного газа. Величина этих сечений для разных газов известна и составляет величину порядка газокинетического размера $\sim 10^{-16}$ см². После каждого столкновения электрон проходит среднее расстояние λ и затем случайным образом меняет направление своего движения

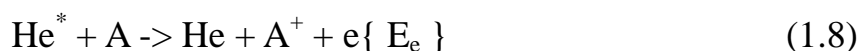
после столкновения, как броуновская частица. Согласно известному уравнению диффузии, броуновская частица после n столкновений переместится на среднее расстояние $\lambda \cdot \sqrt{n}$ от начальной точки. Таким образом, электрон потеряет, например, 1% своей энергии, переместившись в гелии на среднее расстояние десять длин свободного пробега ($10 \cdot \lambda$) относительно точки, где произошла ионизация. В связи с этим вводят два режима для работы в плазме:

1) когда меньше длины свободного пробега λ , такой режим называют бесстолкновительным

2) когда размер анализируемой области L больше чем λ , режим называют столкновительным.

В патентах [3–5] было предложено два варианта реализации метода CES: микроплазменный и фотоионизационный.

Микроплазменный вариант реализации метода: ионизация примесей осуществляется в реакции пеннинговской ионизации метастабильными атомами буферного газа гелия.



$$E_i = E_p - E_e \quad (1.9)$$

В соответствии с (1.8), характеристическая энергия электронов E_e , образующихся при ионизации примесей, может лежать в диапазоне от 0 до энергии возбуждающей частицы. Следовательно, верхней границей для применимых энергий возбуждающих частиц является энергия ионизации атома буферного газа, т.к., если использовать возбуждающие частицы большей энергии, то начнется ионизация и основного газа, а на ее фоне будет сложно определять вклад примесей. Атом **He** находится в метастабильном состоянии, причем энергия его возбуждения превышает потенциал ионизации атома **A**, и составляет 19.8 eV. Этой энергии достаточно, чтобы ионизовать любой газ, кроме He. Тогда по известной энергии He^* , равной 19.8 эВ, и измеренной энергии пеннинговских электронов E_e находится потенциал ионизации E_i искомой атомарной или молекулярной примеси **A**: ($E_i = 19,8 - E_e$) и таким образом производится их идентификация. При известных константах скорости ионизации k_{id} идентифицированных примесей и значении тока электронов I_{ed} (1.8) можно в итоге осуществить качественный и количественный анализ примесей **A**. При этом соотношение концентраций основного газа и определяемых примесей должно быть таково, чтобы основную долю образующихся метастабильных атомов составляли атомы буферного инертного газа. Данное условие осуществимо, так как мы всегда можем увеличить концентрацию газа-носителя до необходимой.

Важно отметить, что вариант с использованием гелия в качестве буферного газа может быть применим, только в случае использования детектора вместе с хроматографом, поскольку необходимо обеспечение пространственно-временного разделение анализируемых групп электронов.

На рис.1.3 изображена блок-схема ионизационного детектора и схематически показан поперечный разрез ионизационной камеры с двумя плоскопараллельными электродами, между которыми зажигается импульсный газовый разряд. Приведено также распределение электрического потенциала в плазме послесвечения между электродами.

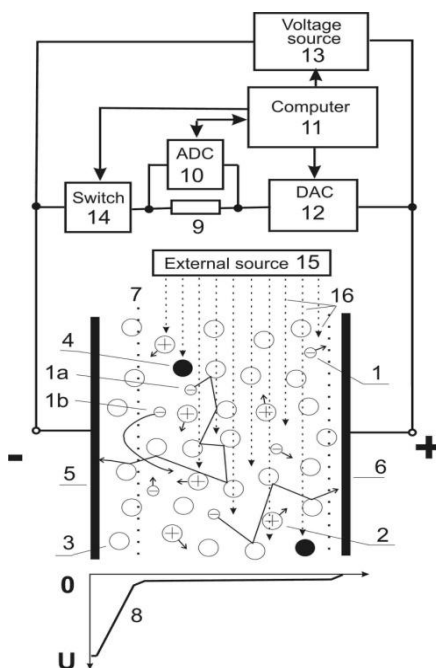


Рис.1.3. Схема микроплазменного ионизационного детектора.

Схематически изображены образовавшиеся при этих столкновениях электроны 1 и ионы примеси 2, а также атомы основного газа 3. Метастабильные или резонансно-возбужденные атомы 4 основного газа (будем называть его также буферным газом). Метастабильные атомы 4 можно получить в плазме отрицательного свечения короткого тлеющего разряда, создаваемого в ионизационной камере между катодом 5 и анодом 6, когда в качестве основного (буферного) газа используется инертный газ, например гелий. 7 - граничная плоскость. 8 и 18 - распределение электрического потенциала. 9 – резистора, напряжение с которого подают на вход усилителя с аналого-цифровым преобразователем (АЦП) 10 и далее в компьютер 11 для накопления и обработки данных. К этому компьютеру также подключают цифро-аналоговый преобразователь (ЦАП) 12. Компьютер 11 дополнительно управляет работой импульсного блока питания 13 для зажигания разряда и

создания плазмы послесвечения. 14 - ключ, защищающий измерительную цепь из резистора 9, АЦП 10 и ЦАП 12. Внешний источник 15 служит для ионизации нейтральных частиц фотонами 16. На проводящую сетку 17 между катодом 5 и анодом 6 и подается такой же потенциал, как и на анод 6, для создания эквипотенциального пространства между ними.

Таким образом, метод PLES относится к средствам определения состава газовых смесей и позволяет производить качественный и количественный анализ химического состава примесей в основном газе. Он может использоваться для анализа достаточно произвольной смеси газов, например, добавляя в нее подходящий чистый буферный газ до тех пор, пока исходную смесь можно будет рассматривать уже как примесь к добавленному буферному газу, а также для анализа газовых смесей, образующихся при определении состава твердых тел и жидкостей. Для осуществления данного метода используются известные и описанные в литературе электронные элементы (микропроцессоры, АЦП, ЦАП), устройства для напуска газов, а также материалы для изготовления электродов и деталей детектора.

Возможность работать в столкновительном режиме может дать возможность измерений при больших давлениях (в том числе - атмосферных). Поэтому новые фундаментальные результаты и разработки позволят создать микрогабаритные газовые хроматографы, близкие по возможностям к GC MS (газовый хроматограф с масс-спектрометрическим детектором) и превосходящие их по малогабаритности (не требуется вакуум) и себестоимости. Детекторы CES также могут использоваться как самостоятельные анализаторы. Кроме того, можно создать на основе плазменного детектора CES переносной анализатор твердых металлических образцов с атомизацией при катодном распылении.

На основе предложенного метода была проведена серия экспериментов по исследованию газовых смесей по типу буферный газ+атомарные примеси [33], буферный газ+молекулярные примеси [34-36], буферный газ+ плюс атомы металлов [36].

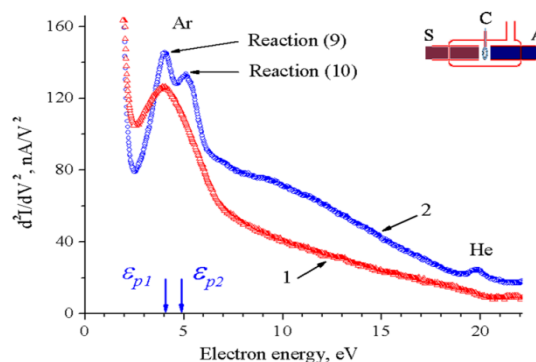


Рис. 1.4. Спектр 0.2% примеси Ar в буферном He при давлении 250 Торр; расстояние между катодом-анодом 0.4 mm; модулирующий сигнал 0.6 V; разрядные токи 1–6 mA, 2–10 mA.

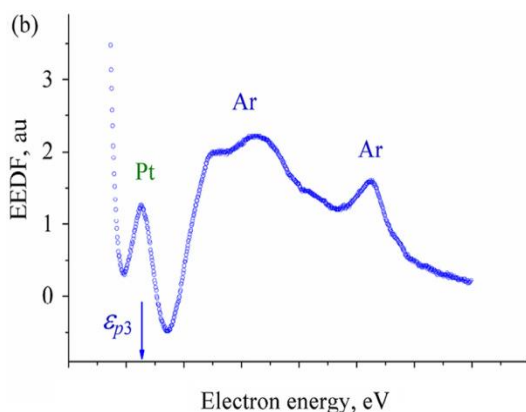
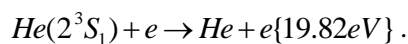
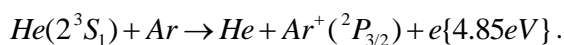
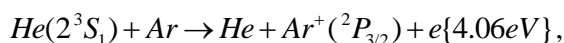


Рис. 1.5. Спектр пеннингских электронов от атомов платины в буферном аргоне при давлении 14 Торр и разрядном токе 3mA через 2 min после распыления

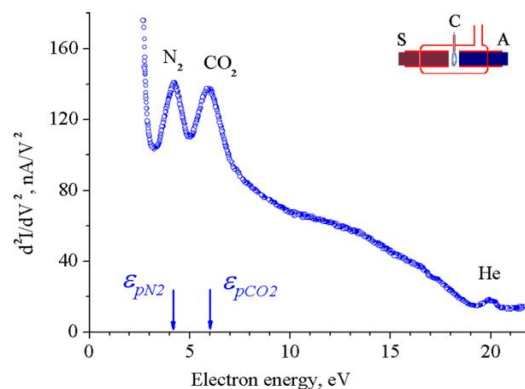
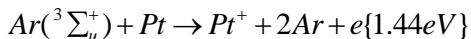
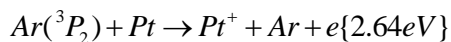
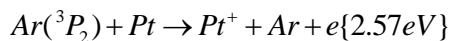
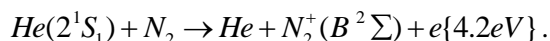
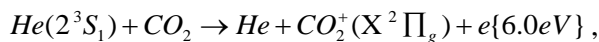


Рис. 1.6. Спектр примеси 0.1% N2 и 0.05% CO2 в буферном He при давлении 250 Торр; расстояние между катодом-анодом 0.3 mm; модулирующий сигнал 0.8 V; разрядный ток 11 mA.



Очевидно что крайне важной и актуальной является доработка разработанных прототипов микроплазменных детекторов до самостоятельных портативных газоаналитических приборов, способных пройти стадию коммерциализации, и, как следствие, - выйти из стен исследовательских лабораторий в виде производства и их внедрение в различных областях современной индустрии и промышленности.

Глава 2. Развитие метода плазменной электронной спектроскопии (ПЛЭС) на основе нелокальной плазмы короткого тлеющего разряда для газовой хроматографии.

В данной главе рассмотрен метод газовой хроматографии и представлено детальное описание экспериментальной установки, позволяющей проводить анализ состава газовых смесей методом ПЛЭС при атмосферном давлении в режиме продува газовой смеси через разрядную ячейку.

2.1 Метод газовой хроматографии.

Выполненный анализ показывает, что наиболее быстрым и эффективным способом для внедрения ПЛЭС-анализаторов в практику является их объединение в одной схеме с газо-хроматографическим разделением соединений. Поскольку в обоих случаях используется буферный газ гелий и/или аргон, то такая комбинация позволяет существенно упростить и миниатюризировать конструкцию прибора в один аналитический цикл. При этом будет решена принципиально важная для хроматографических задач проблема создания чувствительного детектора, позволяющего регистрировать не интегральный ток как в традиционных плазменно-ионизационных детекторах, а селективировать по энергиям группы образующихся характеристических электронов и тем самым повысить информативность и чувствительность полезного сигнала.

Стоит отметить, и тот факт, что последние 15 лет характеризовались настоящей революцией в плане миниатюризации газохроматографических устройств, в частности системы покомпонентного разделения газовых смесей. В настоящий момент появился целый класс микроустройств, объединенных под названием "лаборатория-на-чипе" или Lab-on-a-Chip. Они с помощью микрофлюидной технологии и компактного управления позволяют точно контролировать потоки вещества при обеспечении миниатюризации размеров системы, то есть позволяют свести на одну плату (микрофлюидный чип) сразу несколько процессов, которые стандартно выполняются на нескольких отдельных крупных приборах.

Очевидно, что разработанный микроплазменный детектор ПЛЭС может быть встроен в микрофлюидную систему для предварительного покомпонентного разделения газовой смеси в буферном инертном газе (гелии или аргоне). Важными инновационными преимуществами перед традиционными подходами здесь является создание нелокальной плазмы – как

рабочей среды микроплазменного детектора, и использование в качестве измерительного электрода – стеночного зонда.

Для понимания сути хроматографии и объяснения необходимости её применения в данной работе, рассмотрим разделительную хроматографическую колонку. В простейшем исполнении она представляет собой трубку, заполненную сорбентом. Сорбент – это материал, обладающий свойством удерживания молекул другого вещества на своей поверхности. Время удержания вещества на сорбенте зависит от свойств, как самого вещества, так и сорбента. Вещество, удерживаемое сорбентом, называют сорбатом. В хроматографическом процессе сорбент чаще всего является неподвижной фазой. Исследуемое вещество переносится потоком подвижной фазы.

Неподвижная фаза – это твердый сорбент или несмешивающаяся с подвижной фазой жидкость, где осуществляется различное удерживание и разделение компонентов смеси.

Подвижная фаза – поток жидкости, флюида или газа, перемещающий компоненты разделяемой смеси вдоль неподвижной фазы. Данный поток жидкости, флюида или газа также называют элюентом, а выходящий из колонки поток подвижной фазы с компонентами разделяемой смеси веществ – элюатом. В газовой хроматографии подвижной фазой является газ-носитель.

Совокупность двух несмешивающихся и движущихся друг относительно друга фаз (подвижной и неподвижной) называется хроматографической системой.

Одно из наиболее удачных определений хроматографии дал М. С. Вигдергауз, охарактеризовавший ее в первую очередь как процесс. Он писал: «хроматографическими следует называть процессы, основанные на перемещении вещества (газа, жидкости или совокупности надмолекулярных структур) вдоль пористого слоя или внутри ограниченного пространства в потоке, вызванном действием движущих и тормозящих сил, из которых, по крайней мере, одна зависит от молекулярной структуры или физико-химических свойств вещества».

В хроматографии обычно в качестве движущей силы выступает подвижная фаза, реже – электрическое поле (электрохроматография, капиллярный электрофорез). В качестве тормозящих сил могут выступать процессы сорбции (газо-адсорбционная и жидкостно-адсорбционная хроматография), растворения сорбатов в неподвижной жидкой фазе (газо-жидкостная и жидкостно-жидкостная хроматография), ионного обмена (ионная хроматография), проникновения молекул сорбата в поры сорбента различного размера. На рисунке 1.7 представлена простейшая хроматографическая система, в которой

поток подвижной фазы увлекает молекулы сорбата, одновременно с этим тормозящие факторы удерживают их на поверхности или в объеме сорбента. Поскольку действие тормозящих сил зависит от структуры молекулы, то одни молекулы задерживаются в колонке дольше других и в итоге могут быть выделены в виде отдельных компонентов.

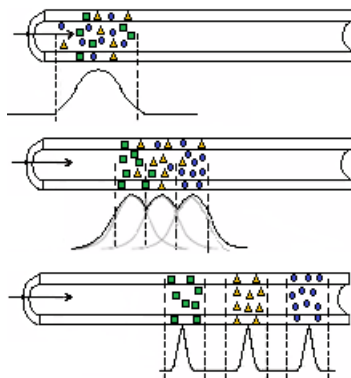


Рис. 2.1. Разделение компонентов смеси в хроматографической системе

С помощью регулирования таких параметров, как температура хроматографического процесса, типа сорбента, типа и скорости движения подвижной фазы и др. можно добиться оптимального разделения многокомпонентной смеси.

В настоящий момент хроматография из метода разделения сложной смеси выросла в отдельную область науки, изучающую межмолекулярные взаимодействия и перенос молекул или частиц в системе несмешивающихся и движущихся друг относительно друга подсистем.

В настоящее время хроматография является наиболее популярным методом для качественного и количественного анализа смесей веществ. Для характеристики компонентного состава используют две основные характеристики: время удержания веществ, и отклик детектора на количество вещества. Обе характеристики определяются из хроматограмм, где под хроматограммой подразумевают функцию концентрации определяемых веществ в подвижной фазе на выходе из колонки от времени.

Как описано выше, разделение в хроматографии основано на различной сорбируемости анализируемых соединений при движении их по слою сорбента в колонке. Если соединение не сорбируется, то оно не удерживается сорбентом в колонке и будет выходить из колонки со скоростью потока газа-носителя. Если же вещества сорбируются, то они удержатся в колонке, время удержания

в колонке определяться их сорбционной способностью. По различиям параметров удерживания и характеризуют сорбционную способность анализируемых соединений.

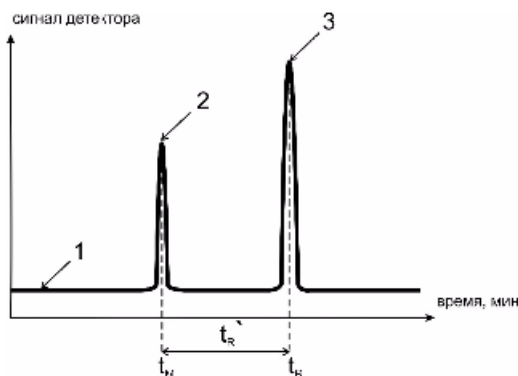


Рис 2.2. Хроматограмма: 1-нулевая линия, 2 пик несорбирующегося вещества, 3- пик исследуемого вещества

Нулевая линия представляет собой сигнал детектора при концентрации сорбата в подвижной фазе, равной нулю. Время от момента ввода пробы в колонку до выхода максимума пика называется временем удерживания t_R . Оно складывается из двух составляющих: времени нахождения молекул соединения в газовой фазе и времени нахождения молекул соединения в сорбируемом состоянии. Время нахождения молекул исследуемого соединения в газовой фазе оценивают с помощью величины времени удерживания несорбирующегося вещества (мертвое время удерживания), которое зависит от доли пустот в насадочной или капиллярной колонке. В разных насадочных колонках плотность набивки может изменяться, будет также изменяться и величина t_M , поэтому для характеристики истинной удерживающей способности необходимо определять величину – приведенное время удерживания:

$$t'_R = t_R - t_M \quad (2.1)$$

Величину t_M определяют по времени выхода несорбируемого соединения. В газовой хроматографии эту величину определяют по времени выхода гелия или водорода в случае применения детектора по теплопроводности. Описанное выше время удерживания называют абсолютной характеристикой.

Для определения количественного содержания анализируемого компонента в пробе используют следующие характеристики хроматографического сигнала: h – высота пика (перпендикуляр, опущенный из максимума пика на продолжение нулевой линии); Q – площадь пика, ограниченная его контуром и продолжением нулевой линии (Рис.1.10). Площадь пика либо интегрируется при помощи специализированных программ,

либо при использовании регистратора аналогового сигнала определяется оператором по площади треугольника как произведение высоты пика на ширину пика на половине высоты. Поэтому в идеальном случае строятся касательные по фронту и тылу пика.

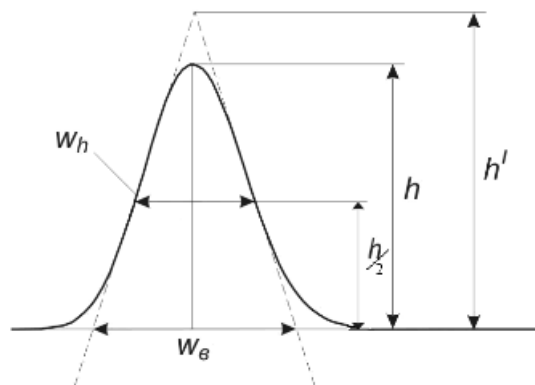


Рис.2.3. Параметры хроматографического пика

Пик ограничивается фронтом, соответствующим возрастанию концентрации до максимальной, и тылом, отвечающим убыванию концентрации сорбата в подвижной фазе. Расширение (размытие) полосы по мере элюирования характеризуется шириной пика: w_h – расстояние между точками пика на середине высоты; w_b – отрезок основания пика, отсекаемый двумя касательными в точках перегиба пика.

Высота и площадь хроматографического пика являются количественной интерпретацией отклика детектора на содержание вещества в подвижной фазе, выходящей из колонки. Причем, чем больше концентрация анализируемого вещества, тем больше величина высоты или площади пика. Поскольку чувствительность детектора меняется в зависимости от соединения, для проведения количественного анализа предварительно строят градуировочные зависимости, которые отражают зависимость сигнала детектора (высоты или площади пика) от концентрации или массы определяемого вещества. В большинстве случаев зависимость имеет вид:

$$Q=K \cdot C, \quad (2.2)$$

где Q – площадь пика определяемого компонента, C – концентрация определяемого компонента в анализируемой смеси, K – градуировочный коэффициент (коэффициент чувствительности детектора к определяемому компоненту). Градуировочный коэффициент определяется путем градуировки хроматограмм по смесям с известным содержанием определяемого компонента.

Таким образом, в первой главе описаны основные методы электронной спектроскопии, а также метод плазменной электронной спектроскопии, который нашел применение для анализа газовых смесей в широком диапазоне давлений буферного газа, в том числе и атмосферном. Реализация этого метода осуществлена, когда в качестве рабочей среды ионизационной ячейки используется нелокальная плазма короткого тлеющего разряда с низкой температурой основной группы электронов. В качестве развития метода и создания компактных газоаналитических устройств и их внедрения в практику предложено объединение ПЛЭС-анализаторов в одной схеме с газохроматографическим разделением соединений.

2.2 Описание экспериментальной установки

Для проведения экспериментов, демонстрирующих возможность проведения анализа состава газовых смесей методом ПЛЭС при атмосферном давлении в режиме продува газовой смеси, была собрана разрядная ячейка схематический вид которой приведен на рисунке 2.4.

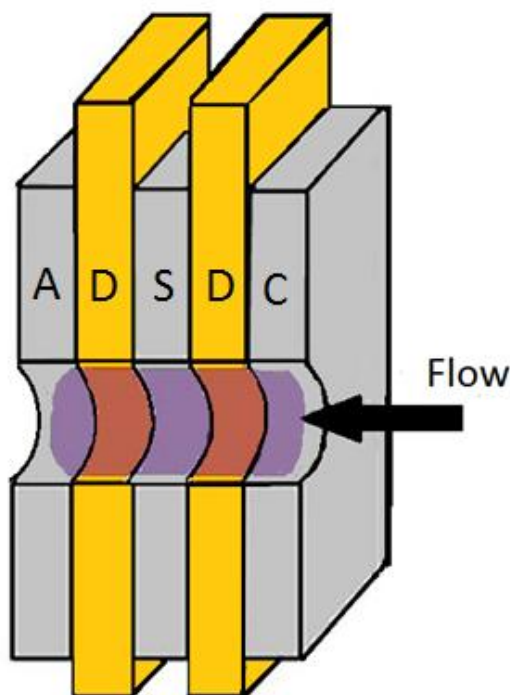


Рис.2.4. Поперечное сечение ячейки разряда постоянного тока при атмосферном давлении катод (C), анод (A), сенсор (S) и керамический диэлектрик (D). Расстояние между катодом и анодом 400 мкм, диаметр канала нагнетания составляет 400 мкм.

Для её создания использовались керамические и вольфрамовые пластинки. Два слоя керамических пластинок толщиной 0.15 мм чередуются с тремя слоями вольфрама толщиной 0.1 мм (Рис 2.5 и 2.6). Выбор материалов для пластин обусловлен рядом критериев. Для металлических электродов:

- 1) тугоплавким,
- 2) малая степень окисления.

Для керамики, которая использовалась в качестве диэлектрических межэлектродных вставок важными критериями для выбора были:

- 1) жесткость, диэлектрические свойства,
- 2) диапазон рабочих температур,
- 3) доступность.



Рис 2.5. Вид пластины из кремния



Рис. 2.6. Вид пластины из вольфрама

Для создания газоразрядной ячейки пластины были совмещены, и закреплены в нужной геометрии. После этого проделывались отверстия с помощью лазера SpitLite 2000 Ресурсного Центра СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества». Такой подход позволил избежать смещений, которые могли бы возникнуть при совмещении всех пластин и дальнейшем их закреплении. Характерные размеры и формы отверстий, проделанных лазером, приведены на рисунке 2.7.

После того, как все необходимые отверстия были проделаны, для минимизации смещения пластин друг относительно друга сквозь отверстия была продета проволока диаметром 0.4 мм. После этого пластины были сжаты в нужной геометрии с помощью фторопластовых пластинок. Данные материал

обладает хорошими диэлектрическими свойствами, а так же устойчив к перепаду температур.

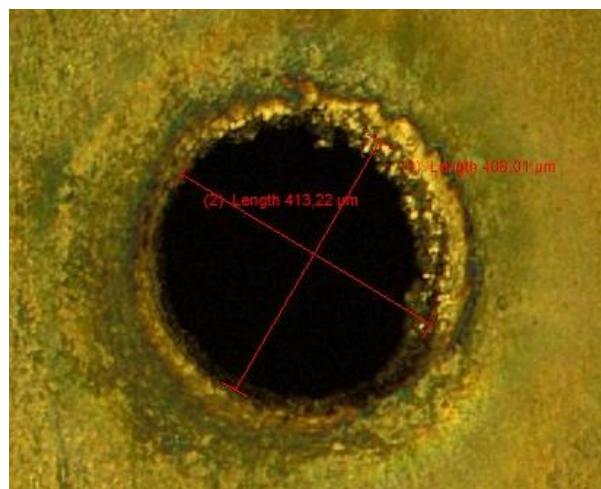
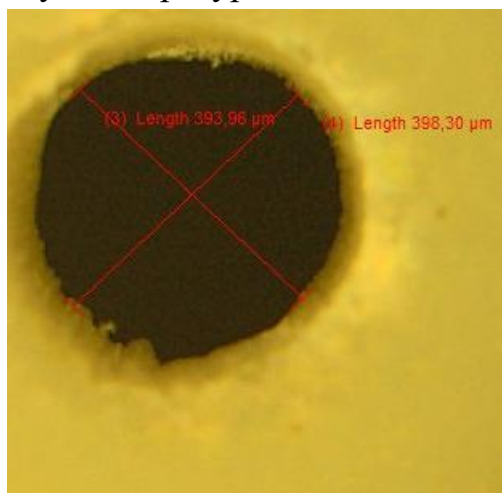


Рис 2.7. Изображение отверстия в кремниевой и вольфрамовой пластинке через прямой оптический микроскоп исследовательского типа ВХ-51.

Таким образом изготовлена микроразрядная ячейка с межэлектродным расстоянием 500 мкм. По середине, между электродами на равноудалённом расстоянии от катода и анода (130 мкм) располагался сенсор. Это значение было выбрано из условия, что в этой области при организации разряда образуется область отрицательного свечения и фарадеева темного пространства с низкой температурой основной группы электронов в плазме. При этом выполняется условие нелокальности. Стоит отметить, что катодный слой, при заданных внешних условиях, занимает расстояние 0,18мм. Данные взяты из таблицы в работе [24].

Для организации разряда использовались источники питания, описанные в следующем параграфе.

2.3. Источники питания.

На рисунке 2.8 представлены высоковольтные источники питания. Максимальное напряжение каждого – 1кВ. Источники также снабжены амперметром, с помощью которого контролировался ток разряда.



Рис.2.8. Высоковольтные источники питания.

Для моделирования экспериментальной ситуации происходящей в хроматографе, когда детектор анализирует разделенную примесь в буферном газе гелии, разрядная ячейка, описанная в пункте 2.1, соединялась с трубкой диаметром 0.4мм. Другой конец трубки соединялся с баллоном гелия через расходомер.

Таким образом, в этой главе описана собранная экспериментальная установка, которая в первом приближении повторяет процессы, происходящие в датчике газохроматографической системы.

Глава 3. Результаты экспериментов и их анализ.

В данной главе представлены экспериментальные результаты и приведено их обсуждение.

3.1 Результаты экспериментальных исследований в газоразрядной ячейке атмосферного давления методом ПЛЭС.

В ходе проведения экспериментов для зажигания разряда, от высоковольтного источника питания на катод подавалось выходное напряжение до 2 кВ (Рис 3.1). Ток разряда от источника напряжения ограничивался балластным сопротивлением от 1 до 100 кОМ. Истечение несущего газа гелия через трубку и разрядную ячейку осуществлялось непосредственно в атмосферу воздуха лаборатории. Расход газа составлял 8 л/ч.



Рис.3.1 Фотография газоразрядной ячейки атмосферного давления в работе

В результате экспериментов была получена вольт-амперная характеристика (ВАХ) микроразряда, приведенная на рисунке 3.2 .

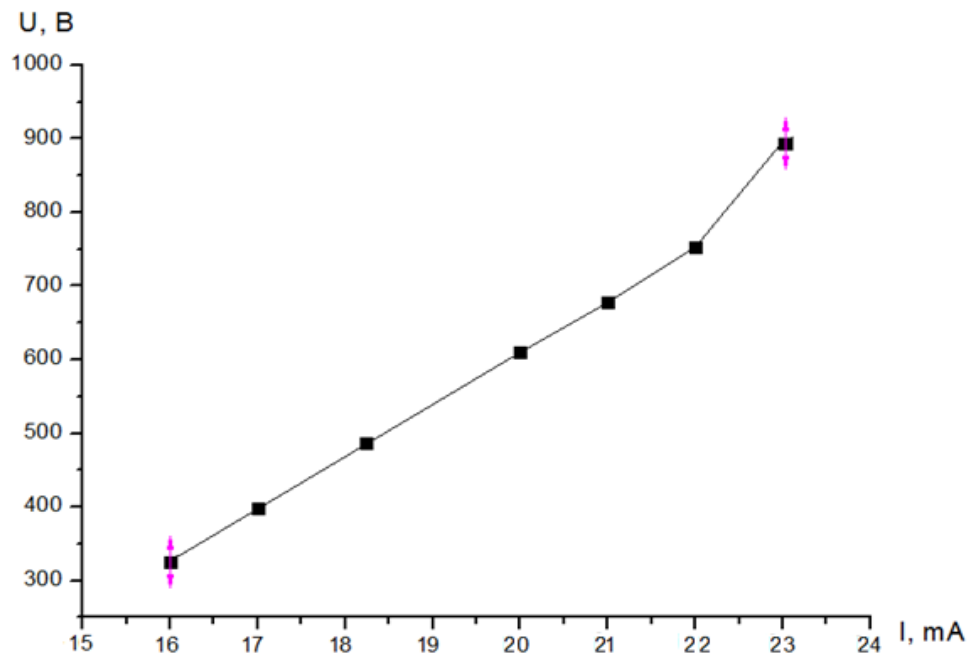


Рис.3.2 ВАХ микроразряда при атмосферном давлении

Растущий вид вольт-амперной характеристики свидетельствует об устойчивом горении микроразряда в собранной установке. Для определения состава в газовой смеси использовалась методика описанная в работе [34]. Суть которой заключается в снятии вольт-амперных характеристик стеночного электрода (сенсора) и их последующего анализа. Для этого в работе использовалась схема «Multifunctional Plasma Probe Analyzer» (MFPA), общий вид которой приведен на рисунке 3.3.



Рис. 3.3 автоматизированной многофункциональной зондовой диагностической системы «Multifunctional Plasma Probe Analyzer» (MFPA) передняя панель и задняя панель.

На передней панели находятся индикаторы измерительного зонда (MP), опорного зонда (RP), напряжения питания (Power) и выход высокого напряжения (HV), который может обеспечить положительное смещение к опорному зонду. Этот выход может быть необходим в случае, если плазма является слабоионизованной и (или) опорный участок зонда

мал. Стандартные ВЧ зонды из датчиков плазмы, не используют это смещение.

На задней панели находится селектор напряжения питания для 120/220 от сети переменного тока, BNC коннектор (trigger), 15-контактный субминиатюрный разъём для подключения аналоговых мониторов, имитатор выхода (imitator output), который показывает характеристики экспоненциальной зависимости графика с температурой электронов в окрестности 1.6 эВ и ток насыщения около 5 мА. Он может быть использован для тестирования и обучения. Имитатор может быть подключен непосредственно к МР и РР входам на передней панели.

Система MFPA позволяет проводить зондовые измерения как стационарной, так и нестационарной плазме. С ее помощью можно определить :

1. Вольт-амперную (ВАХ) зондовую характеристику, а также с помощью численного дифференцирования ее первые и вторые производные;
2. Плавающий потенциал;
3. Функцию распределения электронов по энергии ФРЭЭ f с помощью формулы Дривестейна.

Для разрядных токов 16, 20, 23 мА были сняты вольт-амперные характеристики стеночного электрода (сенсора), а так же получены их первые и вторые производные по подаваемому потенциалу. Результаты приведены на рисунках 3.4, 3.5 и 3.6.

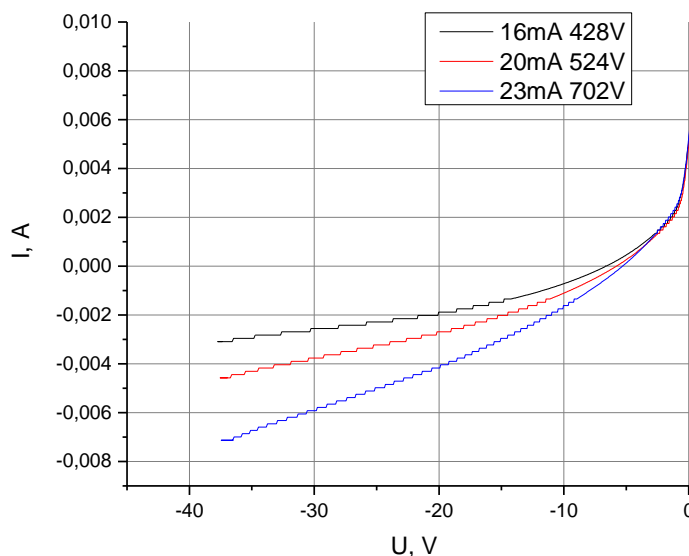


Рис.3.4 Зондовые ВАХ при различных токах

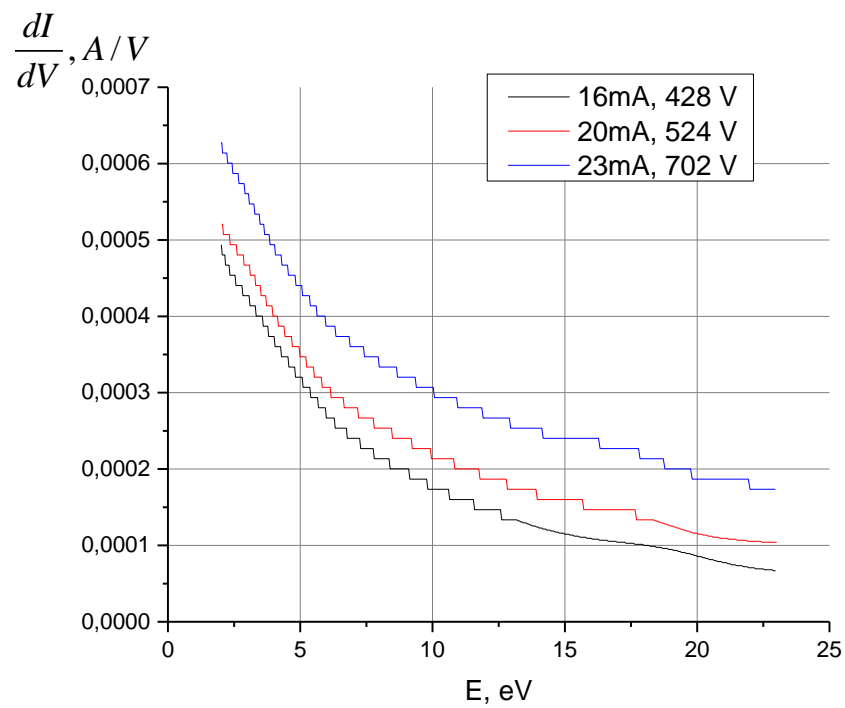


Рис.3.5. Первая производная зондовой ВАХ при различных токах.

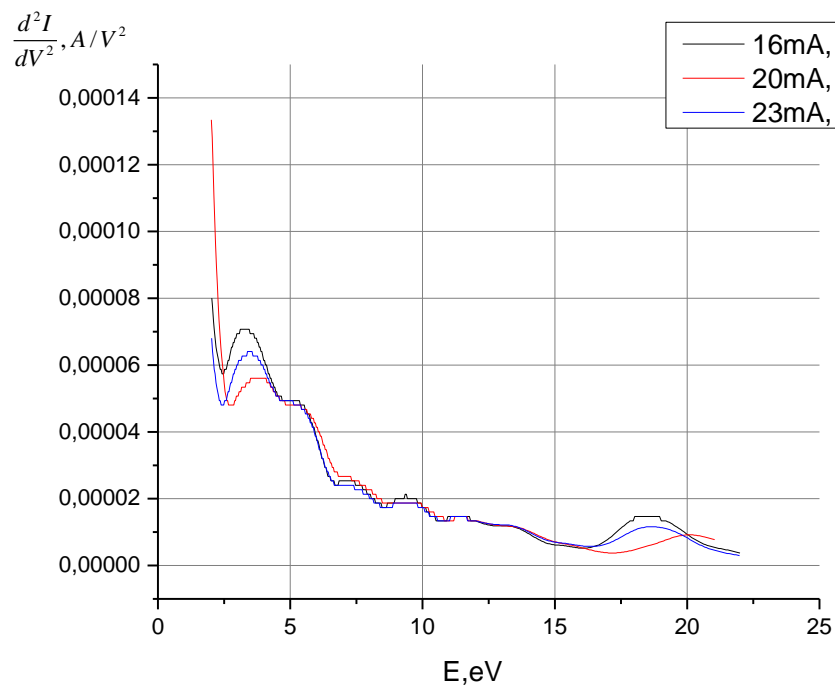
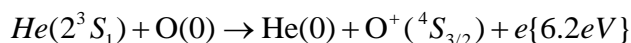
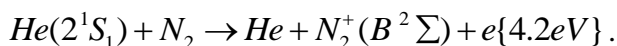


Рис.3.6. Вторые производные зондовой ВАХ при различных токах

Спектр примеси N₂ и O₂ в буферном He при атмосферном давлении при различных токах.



Таким образом, собранная установка демонстрирует возможность определения состава газовой смеси в буферном гелии в условиях его продува через разрядную ячейку при атмосферном давлении. Исходя из этого можно сделать вывод, что собранная разрядная ячейка может служить прототипом микроплазменного детектора ПЛЭС, встроенного в современные газохроматографические системы. Для подтверждения этого факта и сравнения результатов полученных в представленном параграфе был проанализирован состав воздух в лаборатории с помощью микрохроматографа «ПИА» с детектором катарометром описанного в следующем параграфе.

3.2. Описание хроматографической системы и получение хроматограмм.

Для проведения экспериментов по выявлению газовых смесей в воздухе использовался газовый портативный хроматограф «ПИА» (Рис. 3.7). Управление схемой осуществлялось через компьютер, посредством предоставленного в комплекте программного обеспечения, через Bluetooth.

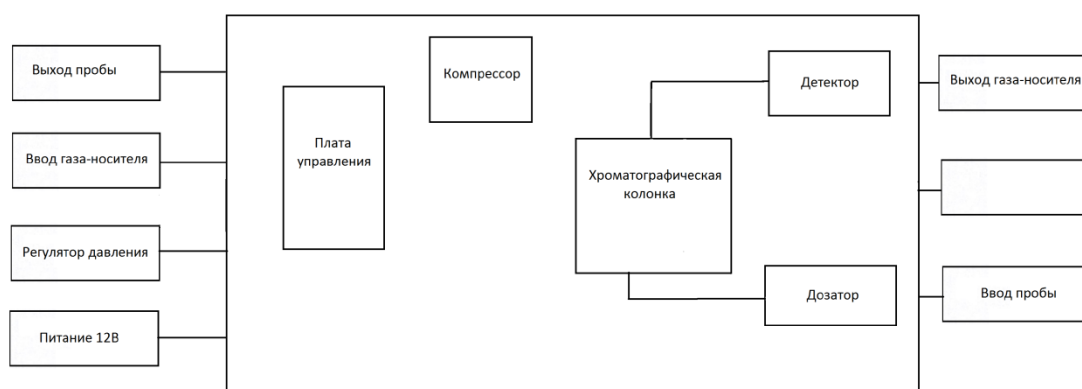


Рис. 3.7 Блок-схема хроматографа «ПИА»

Хроматографическая система и программное обеспечение для обработки было разработано компанией «НПФ МЭМС». Предел детектирования микрокатарометра по пропану $3,75 \cdot 10^{-9}$ г/см³. Заявленная относительная погрешность измерений -10%.

На рисунке 3.8 изображена хроматограмма, показывающая компонентный состав лабораторного воздуха.

№	Name	S	Время удержания	H	Conc
1	O2	1132,959 (20,78%)	73,6	83,433	0,205
2	N2	4320,077 (79,22%)	110,5	162,963	0,9235

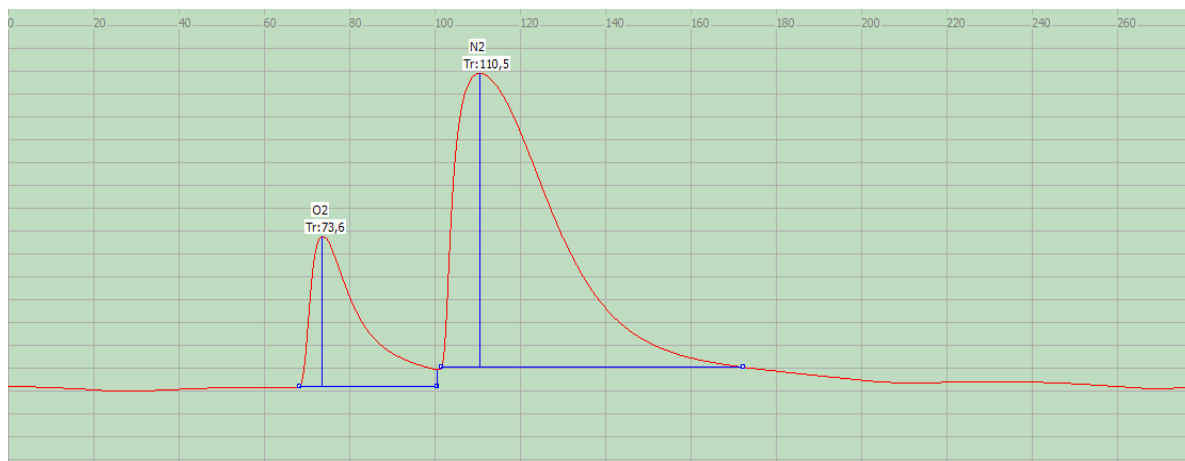


Рис. 3.8 Хроматограмма атмосферного воздуха

Как видно, основные газы это кислород и азот, что согласуется со спектрами характеристических (пеннинговских) электронов полученных методом ПЛЭС на собранной экспериментальной установке.

Таким образом, в данной главе представлены экспериментальные результаты и приведено их обсуждение.

Заключение

В работе получил дальнейшее развитие метод ПЛЭС на основе нелокальной плазмы короткого тлеющего разряда и создан прототип газоанализатора хромато-ПЛЭС для определения состава газовых смесей:

- 1) Была собрана газоразрядная ячейка, позволяющая зажигать устойчивый микроразряд в условиях продува через нее буферного гелия при атмосферном давлении.
- 2) Были сняты вольтамперные характеристики стеночного электрода-сенсора, в собранной разрядной ячейке и получены спектры пеннинговских электронов, рожденных в реакциях метастабилей гелия с частицами кислорода и азота.
- 3) Результаты, полученные на экспериментальной установке, свидетельствуют о перспективности внедрения микроплазменного детектора ПЛЭС в хроматографические системы.

Список литературы

1. А.Н. Зайдель. Основы спектрального анализа. М.: Наука, 1965. -320 с.
2. Кузяков Ю.Я., Семенов К.А., Зоров Н.Б., Методы спектрального анализа, М. Изд-во МГУ, 1990.-213 с.
3. Т.Терек, Й.Мика, Э.Гегуш. Эмиссионный спектральный анализ, 1-2 т., М.: Мир, 1982. - 850 с
4. А.А. Большаков, А.А. Танеев, В.М. Немец. // Успехи химии. 2006, т.75, №4, с.322-338.
5. А.М.Попов, Т.А.Лабутич, Н.Б.Зоров. Использование лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии для анализа конструкционных материалов и объектов окружающей среды. // Вестник Московского университета, сер.2 Химия, т.50, №6, с.453-467
6. A. P. Bruins. Mass spectrometry with ion sources operating at atmospheric pressure. // Mass Spectrometry Reviews. 1991, Volume 10, Issue 1, p. 53-77
7. Высокоэффективная газовая хроматография, под ред. К.Хайвера, М.:Мир, 1993.- 289 с. 2. Б.А.Руденко, Г.И.Руденко. Высокоэффективные хроматографические процессы. М., Наука, 2003. - 427 с. 3. Raymond P.W. Scott. Gas Chromatography. The Reese-Scott Partnership, 2012.- 102 p.
8. Wayne E. Wentworth, Stanley D. Stearns. US patent 5.317.271; 2. J. Zhu. US patent 5.92.865,
9. Wayne E. Wentworth, Stanley D. Stearns. US patent 5.153.519; 4. Richard K. Simon, Michael L. Duffy, Michael J. Tanner, Mathias N. Barringer, Nathan C. Rawls. US patent 5.578.271;
10. S.D. Stearns, W.E.Wentworth. US patent 5.532.599].
11. В.В. Бражников. Дифференциальные детекторы для газовой хроматографии». М.: Наука, 1974.-223 с
12. Yuanji Li, Zhiqiang Chen, Qingjun Zhang, Hua Peng. US patent 7.807.964; 2. Herbert Henderson Hill, Jr., Maggie Tam. US patent 7.777.180; Jenkins; Anthony (North Reading, MA), William J. McGann US patent 6.831.273; 13. David A. Atkinson. US patent 6.495.824;
13. Vitali Lvovich Budovich, Alexei Anatolevich Mikhailov, Gerd Arnold US patent 5.969.349
14. И.Мак-Даниель, Э.Мезон. Подвижность и диффузия ионов в газах, перевод с английского, М., Мир, 1976. - 422 с.
15. G.A. Eiceman, B. Tadjikov, E. Krylov, E.G. Nazarov, R.A. Miller, J. Westbrook, P. Funk. Miniature radio-frequency mobility analyzer as a gas chromatographic detector for oxygen- containing volatile organic compounds, pheromones and other insect attractants. // J. Chromatography A, 2001, v. 917(1-2), p. 205-17.
16. G.E.Spangler. Theory and technique for measuring mobility using ion mobility spectrometry.//Anal. Chem., 1993, v.65 (21), p. 3010-4.
17. Teepe M., Baumbach J.I., Neyer A., Schmidt H., Pilzecker P. Miniaturized ion mobility spectrometer. // IJIMS, 2001, v.4(1), p. 60-4.

18. Xu J., Whitten W.B., Ramsey J.M. Space charge effects on resolution in a miniature ion mobility spectrometer. //Anal. Chem., 2000, v.72(23), p. 5787-91
19. А.А. Кудрявцев, А.С. Мустафаев, А.Б. Цыганов, А.С. Чирцов, В.И. Яковлева, Спектры энергии электронов в гелии, наблюдаемые в микроплазменном детекторе CES, Журнал технической физики, 2012, том 82, вып. 10
20. K. Siegbahn, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (E.S.C.A.), Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., 1970, A 268, p.33
21. К. Зигбан, К. Нордлинг, А.Фальман и др. - Электронная спектроскопия. Перевод с английского. Под ред. Н.Б.Боровского. М.: Мир, 1971. - 493 с.
22. М.В. Гомоюнова, Электронная спектроскопия поверхности твердого тела. // УФН, 1982, т. 136, с. 105.
23. И.Г. Козлов. - Современные проблемы электронной спектроскопии. М.: Атомиздат, 1978.-248 с.
24. Райзер Ю.П. -Физика газового разряда. М.: "Наука" Физматлит, 1987. – 592 с.
25. А.М. Шикин. - Взаимодействие фотонов и электронов с твердым телом. С.Петербург: ВВМ, 2008. - 293 с. 6. Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, ed. J.T.Grant and D.Briggs, Chichester, UK: IM Publications, 2003. - 899 p.
26. Козлов И.Г. Современные проблемы электронной спектроскопии. М.: Атомиздат, 1978. 248 с.
27. Карлсон Т.. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия. Перевод с английского И.А. Брытова. Ленинград: Машиностроение, 1981. 432 с.
28. Шикин А.М. Взаимодействие фотонов и электронов с твердым телом. СПб: ВВМ, 2008. 293 с.
29. В. И. Демидов, Н. Б. Колоколов, А. А. Кудрявцев. Зондовые методы исследования низкотемпературной плазмы. – М., Энергоатомиздат, 1996, 237 с.
30. Blagoev A.B., Kolokolov N.B., Kudryavtsev A.A. Interaction processes with creation of fast electrons in the low temperature plasma. Physica Scripta, 1994, vol.50, p.371-402.
31. Кудрявцев А.А., Цыганов А.Б. Способ анализа газов и ионизационный детектор для его осуществления. Патент РФ № 2217739, 2003;
32. Kudryavtsev A.A., Tsyganov A.B. Gas analysis method and ionization detector for carrying out said method. US Patent № 7309992, 2007;
33. Кудрявцев А.А., Чирцов А.С., Цыганов А.Б. Способ определения состава газовых смесей и ионизационный детектор для анализа примесей в газах. Патент РФ № 2009143641, 2009.
34. Anatoly A. Kudryavtsev, Margarita S. Stefanova, and Petko M. Pramatarov. Use of nonlocal helium microplasma for gas impurities detection by the collisional electron spectroscopy method// Physics of Plasmas 22, 103513 (2015); doi: 10.1063/1.4933353
35. S. S. Sysoev, A. I. Saifutdinov, S. I. Eliseev, A. A. Kudryavtsev, & V. S. Bekasov. EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF A SHORT GLOW DISCHARGE IN HELIUM FOR GAS ANALYZERS BASED ON PLES METHOD. // High Temperature Material Processes, 2014. - Vol. 18, №1-2, pp. 91-98.

36. A. Kudryavtsev, M. Stefanova, P. Pramatorov. Use of dc Ar microdischarge with nonlocal plasma for identification of metal samples. // Journal of Applied Physics 117, 133303 (2015); doi: 10.1063/1.4916332.